



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

EP / 04 / 52820

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 11 MARS 2005

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg - 75800 Paris Cedex 08

Pour vous informer : INPI DIRECT

N° Indigo 0 825 83 85 87
0,35 € TTC/min

Télécopie : 33 (0)1 53 04 52 65

Réservé à l'INPI

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354*03

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 1/2

BR1

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 540 @ W / 030103

REMISE DES PIÈCES DATE 14 NOV 2003 LIEU INPI PARIS F N° D'ENREGISTREMENT 03 13352 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 14 NOV. 2003		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE Francis LEYDER ATOFINA Research Zone Industrielle C B-7181 Seneffe (Feluy) Belgique	
Vos références pour ce dossier (facultatif) F-888 FR			
Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> N° _____ Date _____			
<i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i> N° _____ Date _____			
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i> N° _____ Date _____			
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		ATOFINA Research	
Prénoms			
Forme juridique		Société anonyme	
N° SIREN		_____	
Code APE-NAF		_____	
Domicile ou siège	Rue	Zone Industrielle C	
	Code postal et ville	B 7 1 8 1 Seneffe (Feluy)	
	Pays	Belgique	
Nationalité		Belge	
N° de téléphone (facultatif)		00-32-64-514111 N° de télécopie (facultatif) 00-32-64-514657	
Adresse électronique (facultatif)		atofina.felr-feluy-patents@atofina.com	
<input checked="" type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			

Remplir impérativement la 2^{ème} page

REMISE DES PIÈCES

DATE

LIEU

N° D'ENREGISTREMENT

NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

Réservé à l'INPI

14 NOV 2003

INPI PARIS F

03 13352

DB 540 W / 210502

6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)

Nom

LEYDER

Prénom

Francis

Cabinet ou Société

ATOFINA Research

N° de pouvoir permanent et/ou
de lien contractuel

PG 12473

Adresse

Rue

Zone Industrielle C

Code postal et ville

B 7 1 8 1 1 Seneffe (Feluy)

Pays

Belgique

N° de téléphone (facultatif)

00-32-514111

N° de télécopie (facultatif)

00-32-514657

Adresse électronique (facultatif)

atofina.felr-feluy-patents@atofina.com

7 INVENTEUR (S)

Les demandeurs et les inventeurs
sont les mêmes personnes

☐ Oui

☒ Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)

8 RAPPORT DE RECHERCHE

Établissement immédiat
ou établissement différé

☒

Paiement échelonné de la redevance
(en deux versements)

Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt
☐ Oui
☐ Non

**9 RÉDUCTION DU TAUX
DES REDEVANCES**

Uniquement pour les personnes physiques

☐ Requis pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition)
☐ Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la
décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG

**10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES
ET/OU D'ACIDES AMINÉS**

☐ Cochez la case si la description contient une liste de séquences

Le support électronique de données est joint

☐

La déclaration de conformité de la liste de
séquences sur support papier avec le
support électronique de données est jointe

☐

Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite»,
indiquez le nombre de pages jointes

1

**11 SIGNATURE DU DEMANDEUR
OU DU MANDATAIRE**

(Nom et qualité du signataire)

Francis LEYDER
PG 12473

VISA DE LA PRÉFECTURE
OU DE L'INPI

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

Page suite N° 1.../1...

BR/SUITE

REMISE DES PIÈCES DATE 14 NOV 2003 LIEU INPI PARIS F N° D'ENREGISTREMENT 03 13352 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire	DB 829 © W / 210103
Vos références pour ce dossier (facultatif)		F-888 FR		
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____		
5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique		
Nom ou dénomination sociale		Centre National de la Recherche Scientifique		
Prénoms				
Forme juridique		Etablissement public		
N° SIREN		_____		
Code APE-NAF		_____		
Domicile ou siège	Rue	3, Rue Michel Ange		
	Code postal et ville	75011 Paris		
	Pays	France		
Nationalité		Française		
N° de téléphone (facultatif)				
N° de télécopie (facultatif)				
Adresse électronique (facultatif)				
5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique		
Nom ou dénomination sociale				
Prénoms				
Forme juridique				
N° SIREN		_____		
Code APE-NAF		_____		
Domicile ou siège	Rue			
	Code postal et ville	_____		
	Pays			
Nationalité				
N° de téléphone (facultatif)				
N° de télécopie (facultatif)				
Adresse électronique (facultatif)				
1 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI		
F. LEYDER PG 12473				

Liquides ioniques comme solvants.

5

La présente invention se rapporte à l'utilisation des liquides ioniques pour la solubilisation de catalyseurs et leurs utilisations pour la polymérisation d'oléfines.

10

Les liquides ioniques ont été décrits dans la littérature comme par exemple dans US-A- 5,994,602, ou dans WO96/18459, ou dans WO01/81353. Ces documents montrent diverses méthodes de préparation des liquides ioniques et diverses applications.

15

Ces applications comprennent l'oligomérisation de l'éthylène, propène, butène avec différents précurseurs à base de nickel dissous dans des liquides ioniques comme décrit par exemple dans Dupont et col (Dupont, J., de Souza R.F., Suarez P.A.Z., dans Chem. Rev., 102, 3667, 2002.). Le même document montre aussi que des polymérisations de type Ziegler-Natta sont effectuées dans des liquides ioniques de type halogénure de dialkylimidazolium/ halogénure d'ammonium avec

20

$AlCl_{3-x}R_x$ comme co-catalyseur.

25

D'autres applications incluent l'utilisation des liquides ioniques liquides, à ou en dessous de la température ambiante, comme solvant pour la catalyse par des métaux de transition tel que le décrit par exemple Welton (Welton T., dans Chem. Rev., 99, 2071, 1999.). De nombreux essais prouvent la réussite de la dimérisation ou de l'oligomérisation, mais la polymérisation reste problématique spécialement avec des catalyseurs à « site unique ».

30

Il y a donc un besoin pour développer de nouveaux systèmes catalytiques 'à « site unique » basés sur les liquides ioniques lesquels catalyseurs sont actifs pour la polymérisation d'alpha-oléfines.

Il y a aussi un besoin pour développer des méthodes de préparation pour ces nouveaux systèmes catalytiques.

La présente invention décrit une méthode de préparation de catalyseurs à « site unique » dissous dans des liquides ioniques.

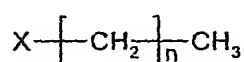
5 Cette invention vise encore à décrire des catalyseurs à « site unique » dissous dans liquides ioniques.

Cette invention vise de plus à décrire un procédé pour la polymérisation d'alpha-oléfines utilisant les catalyseurs à « site unique » dissous.

10 Cette présente invention vise aussi à décrire la préparation de nouveaux polymères avec ces nouveaux catalyseurs.

En conséquence, la présente invention reporte une méthode de préparation de composés catalytiques à « site unique » dissous, pour la polymérisation d'alpha-
15 oléfines, qui comprend les étapes suivantes :

a) Préparation d'un précurseur halogéné de formule (I)

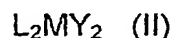


20

(I)

b) Réaction du précurseur halogéné (I) avec un précurseur de liquide ionique dans un solvant ou non pour préparer un liquide ionique ;

c) utilisation du liquide ionique préparé dans l'étape b) comme solvant pour
25 un complexe métallique de formule (II)



où L est un ligand coordonnant le site métallique par des atomes de phosphore, d'azote ou d'oxygène. L est préférentiellement une phosphine, une imine, un aryloxy ou alkyloxy et toutes combinaisons de ces dernières fonctions entre elles.

30 M est un métal tel que le Ni, Pd ou Fe et Y est un halogène ou un alkyl ayant de 1 à 12 atomes de carbone ;

d) Obtention d'un composé catalytique à « site unique » dissous dans le liquide ionique.

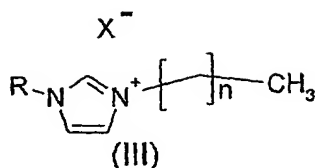
5

Toutes les réactions ont été réalisées sous atmosphère d'argon, en employant les techniques standards de Schlenk et de boîte à gants.

10 Le précurseur halogéné de formule (I) réagit avec un précurseur de liquide ionique de préférence le N-alkylimidazole ou la pyridine, dans un solvant ou non comme le tétrahydrofurane (THF), CH_2Cl_2 ou CH_3CN .

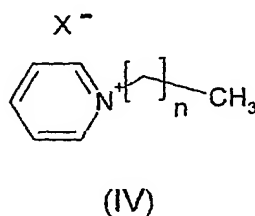
15 Dans le liquide ionique, l'anion X^- peut être choisi parmi Cl^- , Br^- , I^- , BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , NO_2^- , NO_3^- . L'anion X^- peut également être choisi parmi ceux qui répondent à la formule $\text{AlR}_{4-z}\text{X}^z$ dans laquelle R est choisi parmi H, un alkyle substitué ou non ayant de 1 à 12 atomes de carbone, un cycloalkyle substitué ou non ayant 5 ou 6 atomes de carbones, un hétéroalkyle substitué ou non, un hétérocycloalkyle substitué ou non, un aryle substitué ou non ayant 5 ou 6 atomes de carbone, un hétéroaryle substitué ou non, un alkyloxy, un aryloxy, un acyle, un silyle, un boryle, 20 un phosphino, un amino, un thio, un sélénio, où X^z représente un halogène, et où z est un nombre entier compris entre 0 et 4. La partie cationique du liquide ionique peut être obtenue par protonation ou par acylation d'un composé choisi parmi les imidazoles, les pyrazoles, les thiazoles, les triazoles, les pyrroles, les indoles, les tétrazoles, les pyridines, les pyrimidines, les pyrazines, les pyridazines, les 25 pipérazines, les pipéridines. De préférence, l'anion X^- est Br^- ou BF_4^- et la partie cationique est dérivée de l'imidazole ou de la pyridine et donc le précurseur de liquide ionique est de préférence soit le N-alkyl imidazole ou la pyridine.

30 Si le précurseur liquide ionique est le N-alkyl imidazole, la réaction est effectuée à une température de 50°C à 150°C et de préférence de 80 à 120°C et pour une période de temps de 1 à 24 heures, de préférence de 2 à 6 heures. Le produit intermédiaire résultant est la paire d'ion de formule (III)



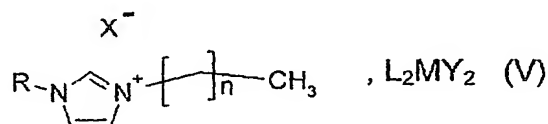
- 10 Si le précurseur liquide ionique est la pyridine, la réaction est effectuée à une température de 50°C à 120°C, de préférence de 90°C à 110°C et pour une période de temps de 1 à 24 heures, de préférence 2 heures. Le produit résultant est la paire d'ion de formule suivante (IV)

15



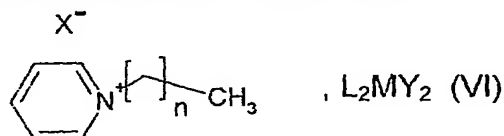
- 25 Les produits intermédiaires III ou IV solubilisent ensuite le complexe métallique de formule L_2MY_2 dans un solvant choisi typiquement parmi CH_2Cl_2 , THF ou CH_3CN , à température ambiante (environ 25°C) pour une période de temps de 1 à 24 heures, de préférence de 1 à 2 heures. Le produit de la réaction correspond au catalyseur solubilisé de formule V, si le liquide ionique est un N-alkyl imidazolium

30



Ou de formule VI si le liquide ionique est un pyridinium

35

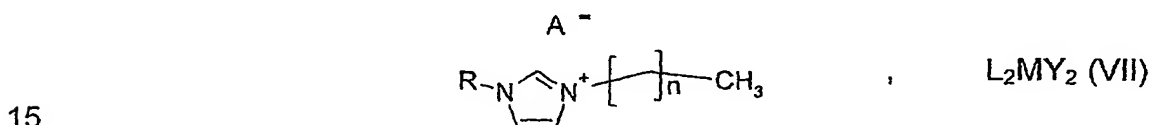


dans lequel M, X, Y et R ont été définis précédemment.

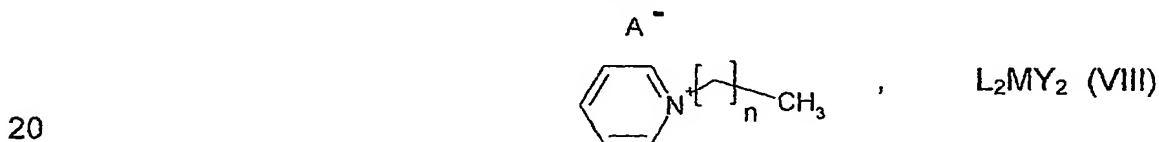
- 40 Optionnellement, avant la dissolution du complexe métallique, les produits intermédiaires III ou IV peuvent réagir avec un sel de formule générale C^+A^- où C^+

est un cation qui peut être sélectionné parmi K^+ , Na^+ , NH_4^+ , et A^- est un anion qui peut être choisis dans PF_6^- , SF_6^- , BF_4^- , $(CF_3SO_2)N^-$, ClO_4^- , $CF_3SO_3^-$, NO_3^- ou $CF_3CO_2^-$. La réaction est effectuée dans un solvant tel que le CH_2Cl_2 , THF ou CH_3CN à une température entre 50 et 80°C, de préférence 60°C et pour une durée de 6 à 48 heures, de préférence de 16 à 24 heures.

La dissolution du complexe métallique est réalisée comme précédemment pour obtenir un catalyseur dissous de formule VII si le liquide ionique est le N-alkylimidazolium.



Ou de formule VIII si le liquide ionique est un pyridinium



L'invention présente révèle aussi un composé catalytique dissous dans un liquide ionique que l'on peut obtenir par la méthode décrite ci-dessus.

25 Un système catalytique dissous actif est ensuite préparé en activant le catalyseur avec l'agent d'activation approprié.

L'agent d'activation peut être choisi parmi les aluminoxanes ou alkyls aluminium ou les agents d'activation boré, suivant la nature de Y.

30

Les alkyls aluminium pouvant être utilisés ont une formule AlR_x , où chaque R est identique ou différent et peut être choisi parmi les halogénures ou parmi les alkoxy ou alkyl ayant de 1 à 12 atomes de carbone et x étant compris entre 1 et 3. Les alkyls aluminium particulièrement préférés sont les chlorures de dialkylaluminium, le meilleur étant le chlorure de diéthylaluminium (Et_2AlCl).

35

Les aluminoxanes préférentiels comprennent les alkyl aluminoxanes oligomères linéaires et/ou cycliques représentés par les formules :

$R-(Al-O)_n-AlR_2$ pour les aluminoxanes oligomères et linéaires

5

R

et

$(-Al-O)_m$ pour les aluminoxanes oligomères et cycliques,

R

10

Où n est égal à 1-40, de préférence compris entre 10 et 20, m est égal à 3-40, de préférence 3-20 et R est un groupe alkyl C_1-C_8 , méthyl étant le préféré.

Le méthylaluminoxane (MAO) est plus préférentiellement employé.

15

Les agents d'activation borés convenables comprennent les boronates de triphenylcarbénium tel que le tétrakis-pentafluorophenyl-borato-triphenylcarbénium $[C(Ph)_3^+B(C_6F_5)_4^-]$ qui est décrit dans EP-A-0,427,696.

20

D'autres agents d'activations contenant des boronates sont décrits dans EP-A-0,277,004.

La proportion d'agent d'activation est telle que le rapport Al/M est compris entre 100 et 1000.

25

La présente invention fournit en supplément la méthode pour l'homopolymérisation et pour la copolymérisation d'alpha-oléfines comprenant les étapes suivantes :

a) injection dans le réacteur d'un solvant apolaire puis de l'espèce catalytique dissoute dans un liquide ionique et activée par un agent d'activation ;

b) injection du monomère et optionnellement d'un comonomère dans le réacteur ;

30

c) maintien sous conditions de polymérisation ;

d) récupération du polymère sous forme de particules.

Les conditions de température et de pression de la polymérisation ne sont pas particulièrement limitées.

- 5 La pression dans le réacteur varie de 0,5 à 50 bar, de préférence de 1 à 20 bar et plus précisément de 4 à 10 bar.

La température de polymérisation peut aller de 10 à 100°C, de préférence de 20 à 50°C et plus préférentiellement à température ambiante (environ 25°C).

10

Le solvant est apolaire et typiquement choisi dans les alcanes, de préférence le n-heptane.

La réaction est réalisée pour une période de temps de 30 minutes à 24 heures.

15

Les monomères pouvant être utilisés dans la présente invention sont des alpha-oléfines ayant de 2 à 8 atomes de carbones, de préférence l'éthylène et le propylène.

20

25

30

Exemples

Toutes les réactions ont été réalisées sur une rampe à vide sous atmosphère d'argon, en employant les techniques standards de Schlenk et de boîte à gants.

5

L'utilisation des liquides ioniques permet lors de l'activation d'obtenir un précipité facilement injectable dans le réacteur.

10

La polymérisation en présence de liquide ionique montre que la structure du polyéthylène n'est pas modifiée (température de fusion similaire, il en est de même pour la masse moléculaire et de la polydiversité) mais que l'aspect macroscopique du polyéthylène est modifiée. Les particules obtenus sont de tailles plus importante que lors de l'utilisation du catalyseur à base de nickel sans liquide ionique (tableau 1).

15

Le polymère est obtenu exclusivement sous forme de particules qui sont moins dangereuses et plus facile à manipuler que la poudre fine comme il est possible de le voir dans le tableau 2. La taille des particules est d'un diamètre supérieur à 0,5 mn. Il est aussi observé que la température de fusion du polyéthylène est comparable à celle obtenue pour d'autre système catalytique.

20

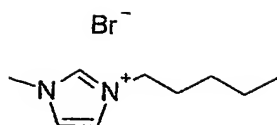
25

La nature du liquide ionique joue un rôle important dans la morphologie du polymère comme le montre le tableau 2 qui représente les différentes tailles de particules obtenus respectivement pour le liquide ionique de type imidazolium et pyridinium. Le système catalytique basé sur le liquide ionique de type pyrimidium montre des particules de plus grosses tailles, supérieure à 2 mm alors que le système basé sur le liquide ionique de type imidazolium montre des particules d'une taille de 0.5 mm.

30

Synthèse des différentes espèces catalytiques dissoutes dans des liquides ioniques.

Synthèse du bromure de 1-méthyl-3-pentylimidazolium (III) :

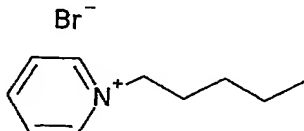


Introduction de 9,96 mL de N-methylimidazole (125 mmoles) dans un schlenk puis de 22,16 mL de bromopentane (187,5 mmoles). Le milieu réactionnel fut agité 2h à 90°C. Après refroidissement à température ambiante, 40 mL d'éther diéthylique furent additionné, formation d'un précipité blanc. Après filtration, ce précipité fut lavé 4 fois avec 40 mL d'éther diéthylique. Après filtration, 24,7 g d'un solide blanc fut obtenu (rendement=85%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 10.23 (s, 1), 7.63 (tr, 1), 7.47 (tr, 1), 4.27 (tr, 2), 1.86 (q, 2), 1.29 (m, 4), 0.82 (tr, 3).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ: 137.17, 123.77, 122.09, 50.01, 36.67, 29.92, 28.17, 21.98, 13.76.

Synthèse du bromure de N-pentylpyridinium (IV) :



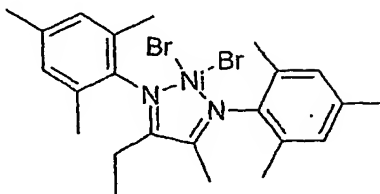
Introduction de 0,4 mL de pyridine (5 mmoles) puis de 0,8 mL de bromopentane (7,5 mmoles) dans un schlenk. Le milieu réactionnel fut agité 2 heures à 100°C, formation d'un précipité. Après retour à température ambiante, le précipité fut lavé trois fois avec 5 mL d'éther diéthylique. Après filtration et séchage sous pression réduite, 1,09 g d'un solide crème fut obtenu (rendement=95%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 9.58 (d, 2), 8.52 (tr, 1), 8.11 (tr, 2), 4.93 (tr, 2), 1.98 (q, 2), 1.28 (m, 4), 0.77 (tr, 3).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ: 145.18, 128.47, 61.80, 31.66, 27.92, 22.02, 13.75.

Synthèse du catalyseur à base de nickel :

5

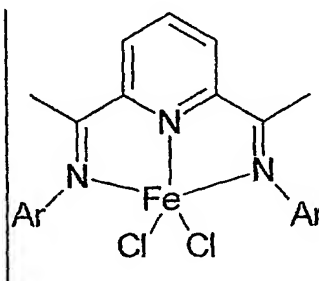


Introduction dans un schlenk sous atmosphère inerte de 9.96 mg (0.028 mmoles) de bis-imine puis 5 mL de dichlorométhane. Addition de 6.78 mg (0.02 mmoles) de (DME)NiBr₂, agitation 16h à température ambiante. Evaporation du solvant puis le résidu fut lavé deux fois par 3 mL d'éther diéthylique. Filtration puis séchage pour obtenir 7mg d'une poudre brune (rendement=63%).

10

Synthèse du catalyseur à base de fer :

15



45,77 mg (0,23 mmol) de chlorure de fer(II) tétrahydraté fut séché sous pression réduite à 120°C pendant 5 heures. Le chlorure de fer(II) fut ajouté à la bisimine dans le THF. La réaction fut laissée sous agitation à reflux pendant 30 minutes. Le mélange réactionnel fut refroidi à température ambiante. Le complexe de fer apparût sous forme d'un précipité, le mélange fut filtré et séché sous pression réduite pour donner 0,104 g (87%) de complexe bleu.

25

Synthèse des composés V et VI :

Solubilisation du catalyseur dans du CH₂Cl₂ puis addition du liquide ionique solubilisé dans le même solvant. Le milieu réactionnel fut agité pendant 1 heure à température ambiante. Puis évaporation du solvant sous pression réduite.

30

- Composé V_{Ni} : 5 μ moles (2,7 mg) de catalyseur à base de Ni, 5 μ moles (1,17 mg) de 1-methyl-3-pentylimidazolium dans 4 mL de CH_2Cl_2 .
- 5 • Composé V_{Fe} : 1,2 μ moles (0,73 mg) de catalyseur à base de Fe, 1,2 μ moles (0,28 mg) de 1-methyl-3-pentylimidazolium dans 1 mL de CH_2Cl_2 .
- 10 • Composé VI_{Fe} : 1,2 μ moles (0,73 mg) de catalyseur à base de Fe, 1,2 μ moles (0,276 mg) de N-pentylpyridinium dans 1 mL de CH_2Cl_2 .

Polymérisation de l'éthylène.

15 Polymérisation de l'éthylène avec le catalyseur à base de Nickel :

Les conditions de polymérisation avec le catalyseur à base de Nickel furent les suivantes :

- 20 - 5 μ mol de catalyseur, 5 μ mol de liquide ionique et 60ml de n-heptane ;
- addition de 300 équivalent-molaire de MAO par rapport au catalyseur ;
- $T = 25^\circ C$;
- $P = 4$ bar ;
- $T = 2$ heures ;
- 25 - Le polymère fut traité par du méthanol acide (10% en volume d'HCl).

Entrée	Catalyseur utilisé	solvant	Masse de PE (mg)	T°C de fusion	consommation (kg PE/mol de cata/h) ^a	Structure du PE
1	Catalyseur solubilisé ^b	n-heptane	2338	130.5	371	particules

^a Mesuré au bout d'une heure

^b le liquide ionique est le bromure de 1-methyl-3-pentylimidazolium.

Tableau 1

Polymérisation de l'éthylène avec le catalyseur à base de fer :

Les conditions de polymérisation avec le catalyseur à base de Fer furent les suivantes :

5

- 1,2 μ mol de catalyseur, 1,2 μ mol de liquide ionique et 60ml de n-heptane ;
- addition de 1000 équivalent-molaire de MAO par rapport au catalyseur ;
- T= 25°C ;
- P= 4 bar ;
- T= 1 heure ;
- Le polymère fut traité par du méthanol acide (10% en volume d'HCl).

10

Entrée	Catalyseur utilisé	solvant	Masse de PE (g)	T°C de fusion	consommation (kg PE/mol de cata/h) ^a	Structure du PE
1	Catalyseur	n-heptane	9.4	134.7	8103	Poudre fine
2	Catalyseur et 1eq de liquide ionique ^b	n-heptane	7.9	132.5	7150	Micro-particules
3	Catalyseur et 1eq de liquide ionique ^c	n-heptane	7.0	136.3	5579	particules

^a Mesuré au bout d'une heure

^b le liquide ionique est le bromure de 1-méthyl-3-pentylimidazolium.

^c le liquide ionique est le bromure de N-pentylpyridinium.

15

Tableau 2

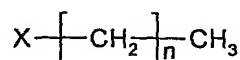
20

Revendications

1. Une méthode de préparation de composés catalytiques dissous comprenant les étapes suivantes :

5

a) Synthèse d'un précurseur halogéné de formule (I)



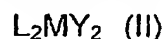
(I)

10

b) Réaction du précurseur halogéné (I) avec un précurseur de liquide ionique dans un solvant ou non pour préparer un liquide ionique;

15

c) Utilisation du liquide ionique préparé dans l'étape b) comme solvant pour un complexe métallique de formule (II) dans un solvant



où L est un ligand coordonnant le site métallique par des atomes de phosphore, d'azote ou d'oxygène. L est préférentiellement une phosphine, une imine, un aryloxy ou alkyloxy et toutes combinaisons de ces dernières fonctions entre elles. M est un métal tel que le Ni, Pd ou Fe et Y est un halogène ou un alkyl ayant de 1 à 12 atomes de carbone ;

20

d) Obtention d'un composé catalytique à « site unique » dissous dans le liquide ionique.

25

2. La méthode de la revendication 1 où le liquide ionique est basé sur l'alkyl imidazolium ou le pyridinium.

30

3. La méthode de la revendication 1 ou de la revendication 2 où entre l'étape b) et l'étape c), le produit de l'étape b) réagit avec un sel de formule générale C^+A^- où C^+

est un cation qui peut être sélectionné parmi K^+ , Na^+ , NH_4^+ , et A^- est un anion qui peut être choisis dans PF_6^- , SbF_6^- , BF_4^- , $(CF_3-SO_2)N^-$, ClO_4^- , $CF_3SO_3^-$, NO_3^- ou $CF_3CO_2^-$.

5 4. La méthode selon l'une des revendications précédentes où le solvant utilisé pour l'étape b) et/ou pour l'étape c) est choisi parmi THF, CH_2Cl_2 ou CH_3CN .

5. Une composante catalytique dissoute dans liquide ionique obtenue par la méthode selon l'une des revendications 1 à 4.

10

6. Un système catalytique dissous dans un liquide ionique comprenant la composante catalytique de la revendication 5 et un agent d'activation.

15 7. Le système catalytique dissous dans le liquide ionique de la revendication 6 où l'agent d'activation est le méthylaluminoxane et où Y est un halogène.

8. Le système catalytique dissous dans le liquide ionique de la revendication 7 où la quantité de méthylaluminoxane est telle que le rapport Al/M est compris entre 100 et 1000.

20

9. Une méthode pour l'homopolymérisation et pour la copolymérisation d' α -oléfines qui comprend les étapes suivantes :

a) injection dans le réacteur d'un solvant apolaire puis d'un système catalytique dissous dans un liquide ionique selon l'une des revendication 6 à 8 ;

25 b) injection du monomère et optionnellement d'un comonomère dans le réacteur ;

c) maintien sous conditions de polymérisation ;

d) récupération d'un polymère sous forme de particules.

30 10. La méthode de la revendication 9 où le solvant apolaire est le n-heptane.

11. la méthode de la revendication 9 ou de la revendication 10 où le monomère est l'éthylène ou le propylène.

12. Un polymère sous une forme de particules de tailles supérieures à 0.5 mm de diamètre obtenu par la méthode de l'une des revendications 9 à 11.



26 bis, rue de Saint Pétersbourg - 75800 Paris Cedex 08

Pour vous informer : INPI DIRECT

N° Indigo 0 825 83 85 87
0,15 € TTC/mm

Télécopie : 33 (0)1 53 04 52 65

BREVET D'INVENTION**CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235*03

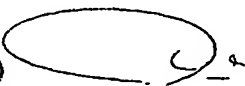
DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.. / 1..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 210103

INV

Vos références pour ce dossier (facultatif)		F-888 FR
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0313352
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)		
Liquides ioniques comme solvants.		
LE(S) DEMANDEUR(S) :		
ATOFINA Research Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS)		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
1	Nom	LAVASTRE
	Prénoms	Olivier
Adresse	Rue	La Mazure
	Code postal et ville	3151490 Gahard, FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)		
2	Nom	BONNETTE
	Prénoms	Fabien
Adresse	Rue	26, Rue de Bel'Air
	Code postal et ville	71911710 Bressuire, FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)		
3	Nom	RAZAVI
	Prénoms	Abbas
Adresse	Rue	35, Domaie de la Brisée
	Code postal et ville	13171010 Mons, BELGIQUE
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		
 F. LEYDER PG 12473		

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP04/052820

International filing date: 05 November 2004 (05.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: FR
Number: 03/13352
Filing date: 14 November 2003 (14.11.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 31 March 2005 (31.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse